

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-219259

(43)Date of publication of application : 26.09.1991

(51)Int.Cl.

G03G 5/10

(21)Application number : 02-015454

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.1990

(72)Inventor : KIMURA MICHIO

OTA KATSUICHI

ISHIDA KAZUYA

AIISO IZUMI

IGARI SATOSHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of the cracking at the ends of a nickel seamless belt having specific Vickers hardness at the time of transportation and to prevent the generation of waving-like rugged patterns on a underside surface by providing a photosensitive layer on a base consisting of the above- mentioned belt.

CONSTITUTION: The conductive base of the electrophotographic sensitive body provided with the photosensitive layer on the conductive base consists of the nickel seamless belt having 400 to 500 Vickers hardness. The nickel seamless belt is preferably formed by utilizing electroplating. The hardness of the belt can be controlled by adjusting the temp. of a plating liquid, a current density, the concn. of the plating liquid, etc. The generation of the cracking at the ends of the belt at the time of transportation and the waving rugged patterns of the underside surface is effectively prevented in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-219259

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月26日

G 03 G 5/10

B

6956-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 平2-15454

⑰ 出 願 平2(1990)1月24日

⑱ 発 明 者	木 村 美 知 夫	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	大 田 勝 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	石 田 一 也	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	相 磯 い づ み	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	猪 狩 聡	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑰ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明	外 1 名	

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該導電性支持体がビッカース硬度400-500のニッケルシームレスベルトから成る事を特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はニッケルシームレスベルトから成る電子写真感光体に関するものである。

〔従来の技術〕

電子写真感光体は基本的に導電性支持体上に感光層を設けて構成されるが、その形状としては、円筒状、ベルト状等種々のものがある。その中でもベルト状感光体は、帯電系、露光系、現像系、転写系、クリーニング系等 配置の自由度が大きくなる等の利点を有する。エンドレスベルト形状の電子写真感光体を電子写真プロセスで使用する

場合、2本以上のローラを用い、該感光体を駆動する。このようなベルト状感光体の1つに、ニッケルを主体としてなるシームレス(無縫目)ベルトを支持体としたものが提案されており、例えば特公昭52-8774号公報に開示されている。該公報に記載のシームレスベルトは、クロム又はステンレス鋼から成る円筒状マンドレルの外表面に所定厚のニッケル薄層を形成した後、該ニッケル薄層をマンドレルから剥すことにより得られる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このようなシームレスベルトを支持体として用いた電子写真感光体では、複写サイクルを何度も繰り返していると、ベルト端部に割れが生じたり、ベルト裏面に波打ち状の凸凹模様が発生したりして、装置の故障、画質の低下を招くといった欠点があった。

本発明は、このような従来技術の欠点を解消し、搬送時にベルト端部の割れ、裏面の波打ち状凸凹模様の発生が防止されたシームレスベルト状電子写真感光体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた。果、ニッケルシームレスベルトに特定のビッカース硬度を持たせることにより、上述の欠点が解消されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明者らの検討によれば、ニッケルシームレスベルトを支持体とする電子写真感光体においては、該ニッケルシームレスベルトの硬度がベルト端部の割れ、裏面の波打ち状凹凸模様の発生に大きく関わっており、ビッカース硬度を400~500とした場合にはこれらの不都合な現象の発生がほとんどなくなることを見いだした。ビッカース硬度が500を超えると該電子写真感光体の製造の繰返しによりベルト端部に割れが生じやすくなり、一方、ビッカース硬度が400未満であるとベルトが軟か過ぎて裏面に波打ち状の凹凸模様が発生しやすくなってしまふ。

本発明の電子写真用感光体は、基本的に上記のような特定のビッカース硬度を持つニッケルシ-

ムレスベルトから成る支持体上に感光層を設けて構成されるものである。

本発明のニッケルシームレスベルトは、電気メッキを利用して形成するのが好ましい。この場合、該ベルトの硬度はメッキ液の温度、電流密度、メッキ液濃度等を調整することにより制御することができる。以下、第1図及び第2図を参照しながら本発明の電子写真感光体のニッケルシームレスベルト及び感光層の製造方法について説明する。

第1図はニッケルシームレスベルトを電気メッキにより形成する装置の概略を示したものである。円筒状マンドレル1は電気メッキ槽2中に軸6を介して絶縁性の支持部7により垂直に吊り下げられている。円筒状マンドレル1の外表面はクロム又はステンレス鋼等の金属から成り、内表面はテフロン等の絶縁性部材から成る。電気メッキ槽2はメッキ液3で満たされており、メッキ液3の温度は30~70℃が好ましい。ニッケル片4は円筒状マンドレル1を囲む様に設けられた陽極バスケット5内に配置されている。円筒状マンドレル1は絶縁性の

ブーリ8、エンドレスベルト9及びモーター10により3~60rpmで回転可能となっている。

電気メッキ電流は直流電源12から電気メッキ槽2へ供給される。このため、直流電源12の正極は陽極バスケット5に、陰極は電極11、導電性の軸6を介して円筒状マンドレルの外表面に接続されている。

メッキ液3としては硫酸ニッケル、ホウフッ化ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル又はこれらの混合物に硫酸及びサッカリン、パラトルエンスルホンアミド、ベンゼンジスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム等の添加剤を添加したものが好ましく使用される。

ニッケルシームレスベルトを製造する場合、そのビッカース硬度は、メッキ液の温度、電流密度、メッキ液濃度等の管理により制御される。またニッケルシームレスベルトの厚さはメッキ時の電流密度とメッキ時間の積によって決まるが、20~60μm程度が適当である。

次に感光層の製造方法について説明する。感光層としては有機感光層が好ましく用いられ、その製造方法としては浸漬塗布法、スプレー塗布法、カーテン塗布法、ノズル塗布法等が利用される。ここでは一例としてスプレー塗布法を用いて有機感光層を形成する場合につき説明する。

第2図においてニッケルシームレスベルト支持体17は支持具16に取り付けられている。支持体17は水平に装架され中心軸18のブーリ19に巻き付けられたベルト20を回転することにより一定方向に定速で回転する様になっており、この様な支持体17にスプレーガン21が近接設置されている。スプレーガン21は台22を支持体17の長手方向に平行に設置したねじ等のスキャン装置23に設置し、先端の噴出ノズル24の所にキャリアガスを運ぶパイプ25が配管されると共に塗布液タンク26からの塗布液パイプ27が配管されて、噴出ノズル24からのキャリアガスの噴射で塗布液を吸引して一緒に噴出する様に成されている。また、パイプ25にはガス圧調整弁28が取り付けられている。

感光層の塗布は、支持体17を取り付けた状態で(3)回転させ、スキャン装置23でスプレーガン21をスキャンしながらガス圧調整弁28で調整されたキャリアガスと共に塗布液タンク26内の塗布液を噴出して支持体17に吹き付けることにより行われる。

次に感光層について説明する。

単層型電子写真感光体において、感光層はCdS、CdSe、Se、色素増感されたZnOなどの無機光導粉体やフタロシアニン、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料等の有機顔料、ポリビニルカルバゾール、オキサゾール系誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -スチルベン誘導体等の電荷輸送物質及び結着剤樹脂を適当な有機溶媒に分散した塗工液を塗布して製造される。

下引き層、電荷発生層、電荷輸送層から成る積層型電子写真感光体とした場合、下引き層はポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチ

フラン等が好ましい。

下引き層の膜厚は0.1-10 μ m好ましくは0.3-5 μ m程度である。

電荷発生層は電荷発生物質のみから形成されていても、あるいは電荷発生物質がバインダー中に均一に分散されて形成されていてもよい。電荷発生物質は、従って、これら成分を適当な溶剤中に分散し、これを下引き層上に塗布し、乾燥することにより形成される。

電荷発生物質としては例えばシーアイビグメントブルー25(カラーインデックス(CI)21180)、シーアイビグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアシッドレッド52(CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)などの他に、ボルフィリン骨格を有するフタロシアニン系顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、スチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-138229号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133455号公報に記載)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔

ルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルイミダゾール、エチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、カゼイン、ゼラチン等の熱可塑性樹脂、フェノール、尿素樹脂、メラミン、アニリン、アルキッド、不飽和ポリエステル、エポキシ等の熱硬化性樹脂及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化スズ等の無機顔料が分散されたものから構成される。

ここで用いられる溶媒はシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、モノクロルベンゼン、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジオキサン、テトラヒドロ

料(特開昭53-132547号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17734号公報に記載)、カルバゾール骨格を有するトリスアゾ顔料(特開昭57-195767号公報、同57-195758号公報に記載)等、更にはシーアイビグメントブルー16(CI 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI 73410)、シーアイバットダイ(CI 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイオレット社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)等のペリレン系顔料、スクエアリック顔料等の有機顔料:Se、Se合金、CdS、アモルファスSi等の無機顔料を使用すること

ができる。

バインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。

バインダー樹脂の量は電荷発生物質100重量部に対し5-100重量部、好ましくは10-50重量部が適当である。

ここで用いられる溶媒としてはテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジクロロエタン、ジクロロヘキサン、メチルエチルケトン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ジクロロメタン、エチルセロソルブ等又はこれらの混合溶媒が好ましい。

電荷発生層の平均膜厚は0.01-2 μ m、好ましくは0.1-1 μ m程度である。

電荷輸送層は電荷移動物質、バインダー樹脂及

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送層を形成するための溶剤としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロルベンゼン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロヘキサノン、塩化メチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及びこれらの混合溶剤が好ましい。電荷輸送層の膜厚は10-100 μ m、好ましくは20-40 μ mである。

また、電荷輸送層上に保護層を設けても良い。この保護層は結着剤 層中に金属又は金属酸化物の超微粉末を分散した層で形成することができる。結着剤樹脂としては可視及び赤外光に対して実質上透明で電気絶縁性、機械的強度、接着性に優れ

(4)

び必要ならば可塑剤、レベリング剤を適当な溶剤に溶解し、これを電荷発生層上に塗布し乾燥することにより形成される。

電荷輸送物質としてはポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリ- γ -カルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノステリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルピラゾリン類、 α -スチルベン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。

バインダー樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送層を形成するための溶剤としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロルベンゼン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロヘキサノン、塩化メチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及びこれらの混合溶剤が好ましい。電荷輸送層の膜厚は10-100 μ m、好ましくは20-40 μ mである。

また、電荷輸送層上に保護層を設けても良い。この保護層は結着剤 層中に金属又は金属酸化物の超微粉末を分散した層で形成することができる。結着剤樹脂としては可視及び赤外光に対して実質上透明で電気絶縁性、機械的強度、接着性に優れ

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

第1図の電気メッキ装置において外径127.4mm、長さ400mmのステンレス鋼製円筒状マンドレルを用いて下記のメッキ液組成及びメッキ条件で厚さ30 μ mのニッケルシームレスペルトA,B,C,D,Eを作成した。

(メッキ液組成)

60%スルファミン酸ニッケル液 (日本化学産業製)	450g/l
臭化ニッケル(日本化学産業製)	5g/l
硝酸(関東化学製)	30g/l
添加剤(NSF-E 日本化学産業製)	5cc/l

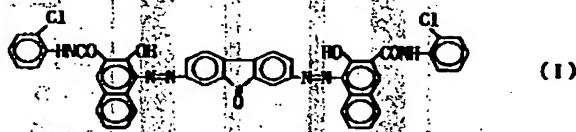
(メッキ条件)

試 料	槽温度 ($^{\circ}$ C)	電流密度 (A/dm ²)	メッキ時間 (分)	p.H
A	40	5.0	30	3.5-4.5
B	50	3.0	50	"
C	50	5.0	30	"
D	40	1.0	150	"
E	30	1.0	150	"

この様にして作成したニッケルシームレスペルトを円筒状マンドレルから取りはずし、長さ300mmに切断した後、イオン交換水(伝導度 1×10^{-8} mho

部材として10mm ϕ SUSボールを使用し、48時間ボールミリングした後、さらに、シクロヘキサノン400gを加えて1時間ミリングした。

ミリングした後、ミルベースを取り出し、固形分濃度が0.8重量%になるようにシクロヘキサノンを加えて希釈し、攪拌して電荷発生層形成用の分散液を調製した。



この塗工液を下記のスプレー条件で塗工し、膜厚0.1 μ mの電荷発生層を形成し、100 $^{\circ}$ Cで10分間加熱乾燥を行なった。

(電荷発生層スプレー塗工条件)

スプレー圧力	1.5kg/cm ²
スプレーノズル-支持体間距離	90mm
支持体回転数	73rpm
スプレーノズルスキャン速度	4mm/秒
塗工液吐出量	2.5cc/分

(5) /cm以下)中で5分間超音波洗浄を行なった。

続いて、

共重合ナイロン(CH8000、東レ製)	10g
メタノール(関東化学製)	168g
1-ブタノール(関東化学製)	72g

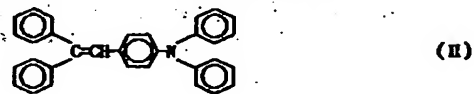
から成る下引き層塗工液を調整し、第2図のスプレー塗工装置を用いて上記の5本のニッケルシームレスペルト上に下記のスプレー塗工条件で膜厚0.32 μ mの下引き層を塗工形成した。

(下引き層スプレー塗工条件)

スプレー圧力	1.5kg/cm ²
スプレーノズル-支持体間距離	130mm
支持体回転数	73rpm
スプレーノズルスキャン速度	4mm/秒
塗工液吐出量	1.7cc/分
スキャン回数	7回
一方、次の組成	

下記式(I)のビスアゾ顔料(リコー製)	20g
シクロヘキサノン	380g
からなる混合物をボールミルポットに取り、ミル	

スキャン回数	9回
続いて、次の組成の電荷輸送層塗工液を調整した。	
電荷輸送物質(下記式(II))(リコー製)	7g
ポリカーボネート樹脂 (C-1400、帝人化成製)	10g
シリコンオイル(KF-50、信越化学製)	0.002g
テトラヒドロフラン(関東化学製)	83g
シクロヘキサノン(関東化学製)	150g



(α -フェニル Stilben 化合物)

この塗工液を下記のスプレー条件で膜厚22 μ mの電荷輸送層で塗工し、100 $^{\circ}$ Cで60分間加熱乾燥を行なった。

(電荷輸送層スプレー塗工条件)

スプレー圧力	1.5kg/cm ²
スプレーノズル-支持体間距離	80mm
支持体回転数	60rpm
スプレーノズルスキャン速度	5mm/秒

塗工液吐出量 12.3cc/分

スキャン回数 8回

この様にして作成した感光体を静電式複写機(マイリコビーM-10;リコー製)の改造機に取り付けて画像評価を行なった。また支持体のニッケルシームレスベルトのビッカース硬度を寺沢式微小硬度計SM-II型(大洋テスター製)を用いて測定した。結果を表-1に示す。

表-1

図	像	ビッカース硬度(Hv)
A	6000枚よりニッケルベルトに波打ち状凹凸ができ、ハーフトーン画像に凹凸模様発生	273
B	10000枚よりニッケルベルトに波打ち模様が生じたがハーフトーン画像には15000枚まで凹凸模様は未発生であった。	370
C	50000枚まで良好な画像が得られた	436
D	同上	491
E	20000枚よりニッケルベルト端部に割れが生じた為以後の評価を中止した。	517

表-1から明らかなように、本発明にしたがって作成したニッケルシームレスベルトB,C,Dを用い

(6) た電子写真感光体では波打ち状凹凸模様発生、ベルト端部の割れが効果的に防止され、本発明による効果が確認された。

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体は支持体として特定のビッカース硬度を持つニッケルシームレスベルトを用いるため、搬送時のベルト端部の割れ、裏面の波打ち凹凸模様の発生が効果的に防止でき、高品質の画像の提供が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

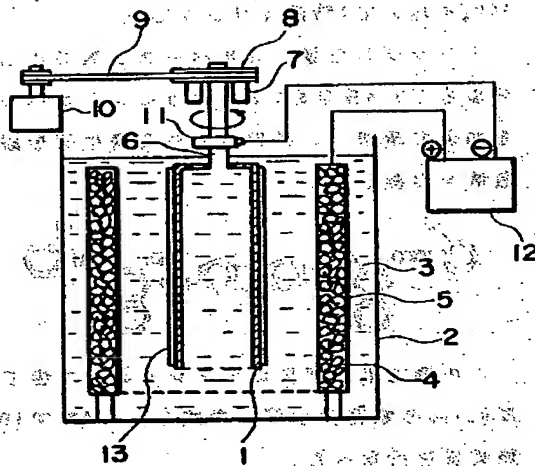
第1図は本発明の電子写真感光体のニッケルシームレスベルトを電気メッキにより作成するための装置の一例を示す概略図、第2図は本発明の電子写真感光体のニッケルシームレスベルト上に感光層を塗工形成するための装置の一例を示す概略図である。

- 1…円筒状マンドレル
- 2…電気メッキ槽
- 3…メッキ液
- 4…ニッケル片
- 5…陽極バスケット
- 7…支持部
- 11…電極
- 12…直流電源

- 13…ニッケルベルト
- 17…支持体
- 21…スプレーガン
- 23…スキャン装置
- 24…噴出ノズル

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 池田 敏明 (ほか1名)

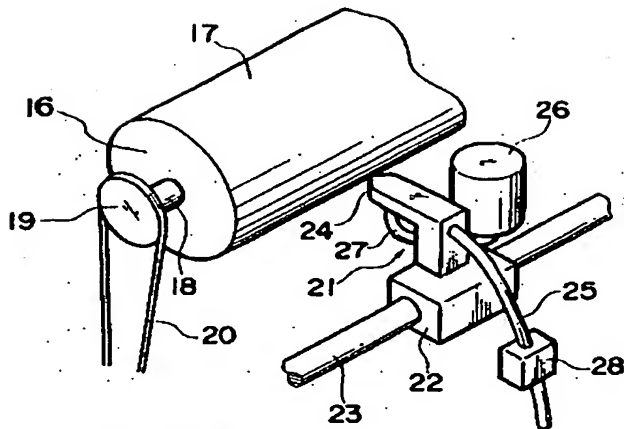
第1図



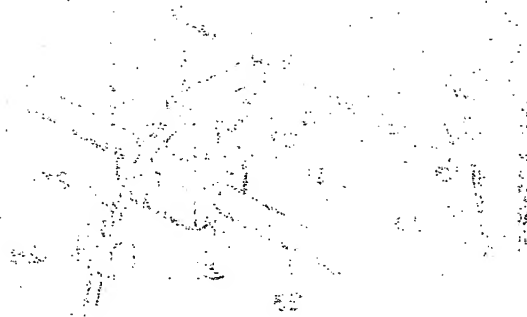
- 1: 円筒状マンドレル
- 2: 電気メッキ槽
- 3: メッキ液
- 4: ニッケル片
- 5: 陽極バスケット
- 6: 軸
- 7: 支持部
- 8: プレリ加熱部
- 9: エンドレスベルト
- 10: モーター
- 11: 電極
- 12: 直流電源
- 13: ニッケルベルト

第 2 図

(7)



- | | |
|------------|------------|
| 16: 支持具 | 23: スキャン装置 |
| 17: 支持体 | 24: 噴出ノズル |
| 18: 中心軸 | 25: パイプ |
| 19: プーリ | 26: タンク |
| 20: ベルト | 27: パイプ |
| 21: スプレーガン | 28: ガス圧調整弁 |
| 22: 台 | |



RECEIVED
JAN 10 1962
U.S. DEPT. OF COMMERCE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
WASHINGTON, D.C.

100-100000-100000
100-100000-100000
100-100000-100000
100-100000-100000
100-100000-100000
100-100000-100000

THIS PAGE BLANK (USPTO)